

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-281894

(P2000-281894A)

(43)公開日 平成12年10月10日(2000.10.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	4 H 0 1 7
C 0 8 K 7/22		C 0 8 K 7/22	4 J 0 0 2
// C 0 8 G 18/52		C 0 8 G 18/52	4 J 0 3 4
C 0 9 D 175/04		C 0 9 D 175/04	4 J 0 3 8
C 0 9 J 175/04		C 0 9 J 175/04	4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-94474
(22)出願日 平成11年4月1日(1999.4.1)

(71)出願人 000219325
東レチオコール株式会社
千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レビル
(72)発明者 越後谷 幸樹
千葉県市原市千種海岸2番3 東レチオコール株式会社千葉工場内
(72)発明者 榮 一久
千葉県市原市千種海岸2番3 東レチオコール株式会社千葉工場内
(74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化型組成物

(57)【要約】

【課題】物性変動が少なく、硬化物表面を艶消し状としたシーリング材、塗料および接着剤として有用な硬化型組成物を提供する。

【解決手段】(a)1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーと、(b)硬化剤として1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と、(c)無機微小中空体からなる硬化型組成物であって、(c)無機微小中空体の配合割合が、(a)1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマー100重量部に対して、0.5～50重量部である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーと、(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と、

(c) 無機微小中空体からなることを特徴とする硬化型組成物。

【請求項2】 (c) 無機微小中空体が、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマー100重量部に対し、0.5～50重量部含有されていることを特徴とする請求項1記載の硬化型組成物。

【請求項3】 (c) 無機微小中空体の外殻がシリカ系微小中空体で構成されることを特徴とする請求項1または2記載の硬化型組成物。

【請求項4】 (a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーが、主鎖中に、(ア) $-(R_1O)_n-$ (但し、 R_1 は炭素数2～4のアルキレン基、 n は6～200の整数を示す。) で表されるポリエーテル部分と、 $-(C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S_x)-$ 、および $-(CH_2CH(OH)CH_2-S_x)-$ (但し、 x は1～5の整数である。) で表される構造単位とを含有し、かつ、末端に、 $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-SH$ および/または $-CH_2CH(OH)CH_2-SH$ で表されるチオール基を有するポリサルファイドポリエーテルポリマーであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化型組成物。

【請求項5】 (a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーが、主鎖中に、(イ) $-(C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S_x)-$ (但し、 x は1～5の整数である。) で表される構造単位を含有しかつ末端に(エ) $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-SH$ で表されるチオール基を有するポリサルファイドポリマーであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化型組成物。

【請求項6】 (b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物中のイソシアネート基と、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマー中のチオール基とのモル比(イソシアネート基/チオール基)が、0.5～4.0であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の硬化型組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化型組成物に関し、特に硬化物物性に影響せず、硬化物表面の艶を無くし、かつ汚れが付きにくいシーリング材、塗料および接着剤として好適に用いられる硬化型組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリサルファイド樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂および変性シリコン樹脂は、硬化剤と混合することで、室温で容易に高分子量化することから、シーリング材として広く使用されている。使用

分野としては、建築、土木および電気分野等多岐に渡っており使用場所によっては艶消しであることを要求されることがある。艶消し状硬化物としては、微小中空体を用いた技術が多数報告されているが、本出願人は特開平7-113073号公報に、ポリサルファイド樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂および変性シリコン樹脂等の樹脂成分と、プラスチックバルーンおよび/またはシリカ系バルーンからなる艶消しシーリング組成物を提案している。しかしながら、ウレタン樹脂、シリコン樹脂および変性シリコン樹脂によるシーリング組成物は、汚れが付着しやすいという問題があり、ポリサルファイド樹脂は使用される硬化剤成分が着色性の強い金属酸化物が主であるため、淡色の硬化物が得られ難い等の問題がある。また、プラスチックバルーン及び無機系充填剤等で表面被覆したプラスチックバルーンの使用に際しては、低比重なために、配合時にバルーンが舞い上がり作業性が著しく悪くなったり、硬化物物性が変化する等の欠点がある。

【0003】一方、特開昭52-125563号公報および特開平4-366121号公報には、ポリサルファイドポリマーやポリサルファイドポリエーテルポリマーを、イソシアネート化合物により硬化させ、発泡が少なく良好な耐候性を有し、しかも硬化物表面に汚れが付着しにくい白色系の硬化物が容易に得られ、シーリング材に好適な硬化型組成物が提案されている。

【0004】しかしながら、これら従来の硬化型組成物は硬化させた後に硬化物表面の艶が有るため、艶消しであることを要求される部位には使用しにくいという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、1分子中に2個以上チオール基を含むポリマーと1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物との反応による硬化型組成物において、硬化物表面に艶がなく、かつ汚れの付きにくいシーリング材、塗料および接着剤として有用な硬化型組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を解決するために、本発明は次の構成からなる。

【0007】すなわち、本発明の硬化型組成物は、

(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーと、(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と、(c) 無機微小中空体からなることを特徴とする硬化型組成物である。

【0008】また、本発明の硬化型組成物は、次の好ましい態様を含んでいる。

【0009】(1) (c) 無機微小中空体が(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマー100重量部に対し、0.5～50重量部含有されていることを特

徴とする硬化型組成物。

【0010】(2)(c) 無機微小中空体の外殻がシリカ系微小中空体で構成されることを特徴とする硬化型組成物。

【0011】(3)(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーが、主鎖中に、 $(\text{A})-(\text{R}_1\text{O})_n-$ (但し、 R_1 は炭素数2~4のアルキレン基、 n は6~200の整数を示す。)で表されるポリエーテル部分と、 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4-\text{S}_x)-$ 、および $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{S}_x)-$ (但し、 x は1~5の整数である。)で表される構造単位とを含有し、かつ、末端に、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4-\text{SH}$ および/または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{SH}$ で表されるチオール基を有するポリサルファイドポリエーテルポリマーであることを特徴とする硬化型組成物。

【0012】(4)(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーが、主鎖中に、 $(\text{I})-(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4-\text{S}_x)-$ (但し、 x は1~5の整数である。)で表される構造単位を含有しかつ末端に $(\text{E})-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4-\text{SH}$ で表されるチオール基を有するポリサルファイドポリマーであることを特徴とする硬化型組成物。

【0013】(5)(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物中のイソシアネート基と、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマー中のチオール基とのモル比(イソシアネート基/チオール基)が0.5~4.0であることを特徴とする硬化型組成物。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明の硬化型組成物において、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーは、エーテル結合、チオエーテル結合、ジスルフィド結合およびウレタン結合およびエステル結合を含むものであって良い。

【0016】このような1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーの好ましい例としては、特公昭47-48279号公報に記載されるポリオキシアルキレンポリオールや、米国特許第4,092,293号明細書および特公昭46-3389号公報に記載されているポリメルカプタンが挙げられる。また、その他の既知化合物としては、米国特許第3,923,748号明細書に記載のチオール基末端液状ポリマー、米国特許第4,366,307号明細書に記載の液状チオエーテルの内のチオール基末端のもの等が挙げられる。さらに、特に好ましい化合物としては、下記記載の(1)ポリサルファイドポリエーテルポリマーおよび(2)ポリサルファイドポリマーである。

【0017】このような1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーの数平均分子量は、好ましくは10

0~200,000であり、より好ましくは400~100,000である。

【0018】(1)ポリサルファイドポリエーテルポリマー

本発明の硬化型組成物で好ましく用いられるポリサルファイドポリエーテルポリマーは、主鎖中に、 $(\text{I})-(\text{R}_1\text{O})_n-$ (但し、 R_1 は炭素数2~4のアルキレン基、 n は6~200の整数を示す。)で表されるポリエーテル部分と、 $(\text{U})-(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OCH}_2-\text{S}_x)-$ および $(\text{E})-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{S}_x)-$ (但し、 x は1~5の整数である。)で示される構造単位とを含有し、かつ末端に、 $(\text{O})-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{H}_4-\text{SH}$ および / または $(\text{K})-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{SH}$ で示されるチオール基を有する化合物である。

【0019】このポリサルファイドポリエーテルポリマー中において、(I)のポリエーテル部分と(U)で示される構造単位は、任意の配列で結合してよい。またそれらの割合は、(I)の $-(\text{R}_1\text{O})_n-$ 成分が20~95重量%、(U)の $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OCH}_2-\text{S}_x$ 成分が3~70重量%および(E)の $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{SH}$ 成分が1~50重量%となることが好ましい。

【0020】このポリサルファイドポリエーテルポリマーの数平均分子量は、通常600~200,000であり、好ましくは800~50,000である。このようなポリサルファイドポリエーテルポリマーは、例えば特開平4-363325号公報に記載されているように、ポリオキシアルキレングリコールにエビハロヒドリンを付加して得られるハロゲン末端プレポリマーとポリサルファイドポリマーを、95/5~5/95のような重量比で水酸化アルカリおよび/または多硫化アルカリとともに反応させる方法により製造することができる。

【0021】(2)ポリサルファイドポリマー

本発明の硬化型組成物で好ましく用いられるポリサルファイドポリマーは、主鎖中に、 $(\text{U})-(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{H}_4-\text{S}_x)-$ (但し、 x は1~5の整数である。)で表される構造単位を含有し、かつ末端に、 $(\text{O})-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{H}_4-\text{SH}$ で表されるチオール基を有するものである。このポリサルファイドポリマーは、室温で流動性を有し、数平均分子量が好ましくは100~200,000であり、より好ましくは400~50,000である。

【0022】このようなポリサルファイドポリマーの好ましい例は、米国特許2,466,963号明細書に記載されている。

【0023】本発明において、(b) 1分子中にイソシアネート基を2個以上含む化合物としては、有機ポリイソシアネート化合物および/または活性水素含有化合物に有機ポリイソシアネート化合物を反応させて得られる

ウレタンプレポリマーが好ましく用いられる。

【0024】有機ポリイソシアネート化合物としては、具体的にはトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（クルードMDI）、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0025】また活性水素含有化合物としては、水酸基末端ポリエステル、多価ポリアルキレンエーテル、水酸基末端ポリウレタン重合体、アクリル共重合体に水酸基を導入したアクリルポリオール、水酸基末端ポリブタジエン、多価ポリチオエーテル、ポリアセタール、脂肪族ポリオール、およびSH基を2個以上有するアルキレンチオールを包含するアルカン、アルケンおよび脂肪族チオール、末端にSH基を有するポリサルファイドポリマー、芳香族、脂肪族及び複素環ジアミン等を包含するシ

アミン、およびこれらの混合物が挙げられる。
【0026】ウレタンプレポリマーは、前述の活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネート化合物を、イソシアネート化合物過剰の条件で反応させることにより得られる。

【0027】本発明の硬化型組成物においては、上記(b)化合物中のイソシアネート基と、上述した(a)のチオール基含有ポリマー中のチオール基とのモル比(イソシアネート基/チオール基)が0.5~4.0となるように配合することが好ましい。前記モル比が0.5未満では、組成物が十分に高分子量化しないため好ましくなく、一方4.0を超えると硬化物が硬く脆いものとなり、好ましくない。本発明において、より好ましいモル比は、0.7~3.0である。

【0028】本発明の(c)無機微小中空体は、マイクロスフェア、マイクロバルーン、ホローバブル、シタクティックフォームと呼ばれるもののなかで、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、アルミナバルーン等の中空体が本質的に無機材質のみからなり、粒径範囲が5~350 μ mであれば特に限定されるものではなく、いずれの使用も可能である。特に好ましいものは、汎用性、価格および強度上からシリカバルーンである。

【0029】本発明においては、公知各種のシリカ系微小中空体が使用可能である。このようなシリカ系微小中空体の例としては、太平洋セメント(株)から販売されている“E-SPHERES”シリーズや日本フィライト(株)より販売されている“フィライト”シリーズのシリカ系微小中空体が挙げられる。

【0030】上記微小中空体の添加量は、(a)一分子中に2個以上のチオール基を有するポリマー100重量部に対し0.5~50重量部が好ましく、特に1~30重量部が好ましい。0.5重量部未満では艶消し効果に乏しく、50重量部を超えると物性変動が大きくなり、

作業性も低下し好ましくない。

【その他の配合物】本発明の硬化型組成物には、経済性、組成物を施工する際の作業性および硬化後の物性を改良する目的で、炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化チタン、シリカ、ゼオライト、バーライト等の充填材、フタル酸エステル、ブチルベンジルフタレート、塩素化パラフィン、水添ターフェニル、また特願平09-061967号明細書記載のキシレン樹脂等の可塑剤、添加剤として特開平7-268058号明細書記載の不飽和化合物および/または亜リン酸エステル化合物を、配合し用いることが出来る。

【0031】前記キシレン樹脂とは、キシレンまたはメシチレンとホルマリンとを強酸触媒下で反応させて得られる淡黄色透明の水飴状樹脂で、キシレンが原料であるものがキシレンホルムアルデヒド樹脂で、キシレンの3つの異性体の中ではメタキシレンが最も反応性が高い。また、メシチレンが出発原料であるものがメシチレンホルムアルデヒド樹脂となる。これらの樹脂は、キシレンまたはメシチレンとホルマリンとのモル比を変えることで、粘度や組成を調整することができる。

【0032】また、得られた樹脂は主としてキシレン核またはメシチレン核がメチレン、アセタールまたはエーテル結合で結ばれ、末端にキシレン核またはメシチレン核および一部メチロール基やメトキシメチル基等を有する多分子性の構造をもつもので、数平均分子量が通常250~700程度のオリゴマーである。

【0033】また、前記不飽和化合物とは、炭素-炭素二重結合および/または三重結合を有する不飽和炭化水素、不飽和エステル、不飽和エーテル、不飽和アルデヒド、不飽和ケトンおよび不飽和アルコール類等である。不飽和炭化水素としては、1-オクテン、1-ヘキサデセン、1-オクテン、1-ヘキサデシンおよび1,4-オクタジエン-7-イン等が挙げられ、不飽和エステルとしては、オレイン酸オクチル、リノレン酸オクチル、メチルアセチルリシノレート、アジピン酸ジオレイル、オレイン酸モノグリセライド、オレイン酸ジグリセライド、トリオレイルホスフェート、アクリル酸オクチル、ケイ皮酸オクチル、2-ヒドロキシオクチルアクリレート等が挙げられる。不飽和エーテルとしては、1-オクテニルメチルエーテル、シナミルメチルエーテル、アネトール、ジブテニルエーテル、1-オクテニルヒドロキシメチルエーテル等が、また不飽和アルデヒドとしては、オレイルアルデヒド、シナムアルデヒド、2,3-ヘキセナール、シトラール、シトロネラール、6-ヒドロキシヘキセナール等が挙げられる。また不飽和ケトンとしては、1-オクテン-4-オン、1-ヘキサデセン-4-オン、イロノン、ヨノン、8-ヒドロキシオクテン-4-オン等、不飽和アルコールとしては、シナミルアルコール、オイゲノール、オレイルアルコール、10-ウンデセン-1-オール、リノレイルアルコ

ール、キウリアルコール、ゲラニオール、シトロネロール、イソフィートールおよびリナロール等が挙げられる。

【0034】また、これら不飽和化合物の中でもOH基を含有するものが好ましく、上述の不飽和アルコールの他、オレイン酸モノグリセリド、オレイン酸ジグリセリド、2-ヒドロキシオクチルアクリレート、1-オクチニルヒドロキシメチルエーテル、6-ヒドロキシヘキセナールおよび8-ヒドロキシオクテン-4-オン等のOH基およびその他の官能基を含有する不飽和化合物が挙げられる。特に、不飽和アルコールの中では、1級OH基を1個のみ含有するものがより好ましい。

【0035】これら化合物の例としては、シナミルアルコール、オイゲノール、オレイルアルコール、10-ウンデセン-1-オール、リノレイルアルコール、キウリアルコール、ゲラニオールおよびシトロネロール等挙げられる。オレイルアルコールとしては、新日本理化学(株)製 商品名: アンジェコールが使用できる。

【0036】一方、亜リン酸エステル化合物としては、活性の低いトリアルキルホスファイトが好ましく、例としてトリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリストリデシルホスファイト、トリベンチルホスファイト、ジイソデシルトリデシルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、トリステアシルホスファイトおよびビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

【0037】さらに本発明の硬化型組成物には、施工後の硬化を迅速かつ確実にこなわせるために、チオール基とイソシアネート基との反応触媒を、また硬化遅延剤として酸性物質を添加することができる。

【0038】反応触媒としては、具体的には、3級アミンおよび有機金属化合物等が用いられる。ここに3級アミンとしては、モノアミン類、ジアミン類、トリアミン類、ポリアミン類、環状アミン類、アルコールアミン類、エーテルアミン類等があり、具体例としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、N,N,N',N",N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N",N"-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、N,N-ジボリオキシエチレンステアシルアミン、N,N-ジボリオキシエチレン牛脂アルキルアミン、トリエチレンジアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-(2ジメチルアミノ)-エチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(N',N'-ジメチルアミノエチル)-モルホリン、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N'-(2ヒドロキシエチル)-ピペラジン、N-(2ヒドロキシエチル)-モルホリン、ビス-(2ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコールビス-(3ジメチル)-アミノプロピルエーテル等が挙げられる。中でも、N,N-ジボリオキシエチレンアルキルアミン系化合物は、硬化物の残存タックが少なく好ましい。具体例としては、N,N-ジボリオキシエチレンステアシルアミン、N,N-ジボリオキシエチレン牛脂アルキルアミン等が挙げられる。また、ヒンダードアミン型光安定剤も残存タックが少なく好ましい。本発明では、これら3級アミンを2種以上用いることができる。

【0039】また、有機金属化合物としては、有機錫化合物、有機水銀化合物および有機鉛化合物等があり、具体的にはオクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫メルカプチド、ジブチル錫チオカルボキシレート、ジブチル錫ジマレエート、ジオクチル錫メルカプチド、ジオクチル錫チオカルボキシレート、フェニル水銀プロピオン酸塩およびオクテン酸鉛等が挙げられる。

【0040】中でも、変色等の影響が少ない有機錫化合物が好ましく、より好ましくはジアルキル錫メルカプチド、ジアルキル錫ジカルボン酸塩、ジアルキル錫ビス(ジカルボン酸モノアルキルエステル)塩、ジアルキル錫(ジカルボン酸)塩等が挙げられる。

【0041】また、酸性物質としては、クエン酸、ステアリン酸、2エチルヘキサン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機酸が好ましく用いられる。

【0042】加えて、本発明の硬化型組成物には、硬化前の配合物の貯蔵性を改良するために、特開平7-268058号公報記載の加硫促進剤および/またはイオウを添加することができる。加硫促進剤の例としては、チウラム類、チアゾール類、チオウレア類、スルフェンアミド類およびジチオカルバミン酸塩類等が挙げられるが、特にチウラム類が好ましい。チウラム類としては、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドおよびテトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。チアゾール類の具体例としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジジスルフィド、2-(4-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等が、また、スルフェンアミド類の具体例としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドやN-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等が挙げられる。チオウレア類の具体例として、N,N-ジエチルチオ尿素等が、ジチオカルバミン酸塩の具体例としては、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ヒペリジン塩、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカル

バミン酸第二鉄等が挙げられる。また、イオウについては、特に制限はないが、ゴム配合用の粉末状のものが好ましい。

【作用】

(a) 1分子中に2個以上チオール基を有するポリマーを(b) 1分子中にイソシアネート基を2個以上含む化合物で硬化させることにより、発泡が少なく良好な耐候性を有し、また白色系の硬化物が容易に得られるため、シーリング材に好適な硬化型組成物が得られる。しかしながら、これらの組成物は硬化物表面の艶が多い問題があった。

【0043】本発明では、(a) 1分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーと、(b) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物とともに、所定量の(c) 無機微小中空体を加えることにより、硬化物表面の艶が少なくなり良好となる。

【0044】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

【0045】[合成例1] プロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加して得られる二官能性ポリプロピレングリコール(OH価55.3mgKOH/g) 800gと、87.7gのエピクロロヒドリンと、1.0gの塩化第二錫五水塩とを反応容器に仕込み、80~90℃で3時間攪拌した。さらに、ポリサルファイドポリマー(東レチオール(株)製、商品名"チオールLP55") 887.7gを加え混合した後、76gの水硫化ソーダ(純度70%)を加え、80℃で2時間攪拌した。その後、クエン酸の50%水溶液7.1gを加えて、15分間攪拌してから脱水した。さらに、塩を除去し、メルカプタン含量2.0重量%、粘度80ポイズ(25℃)の淡黄色透明なポリマーを得た。

*【0046】[実施例1~6] 合成例1のポリマーに表2に示す微小中空体と可塑剤、充填剤および硬化触媒を表1の割合で配合して主剤を得た。この主剤400重量部にポリオキシプロピレングリコールにキシレンジイソシアネートを付加して得られたウレタンプレポリマー(イソシアネート含有量4.0重量%) 67重量部を混合した(イソシアネート基/チオール基=1.05)。得られた混合物の一部を縦50mm横40mm深さ2mmの容器に流し込み、20℃24時間養生した後、光沢計(グロスチェッカ:(株)堀場製作所 製)を用いて艶の度合いを測定した。結果を表3に示す。また、残りの混合物をJIS A5758(建築用シーリング材)に準じたH型試験体に混入し、20℃±2℃7日、50℃±1℃7日間養生し、標準状態で50mm/minの速度で引張り試験を行ない、50%引張り応力(N/cm²)、最大引張り応力(N/cm²)、最大伸度(%)を測定した。結果を表3に併記する。

【0047】[比較例1] 比較例として無機微小中空体を添加しない場合について、合成例1のポリマーに可塑剤、充填剤および硬化触媒および添加剤を表1の割合で配合して主剤を得、実施例1~6同様の試験を行なった。この結果を表3に示す。

【0048】[比較例2~4] 比較例として表2に示すプラスチックバルーン及び炭酸カルシウムで表面被覆されたプラスチックバルーンを添加した場合について、合成例1のポリマーに可塑剤、充填剤および硬化触媒および添加剤を表1の割合で配合して主剤を得、実施例1~6同様の試験を行なった。この結果を表3に示す。光沢度は減少しているものの、実施例1~6に比べ、50%引張応力の上昇、伸度低下が著しいことがわかる。

【0049】

表1 主剤の配合

合成例1のポリマー	100重量部
可塑剤(ジヘプチルフタレート)	44重量部
可塑剤(メタキシレンホルムアルデヒド樹脂)	13重量部
商品名: ニカノールLLL(三菱瓦斯化学(株))	
充填材(炭酸カルシウム)	234-x重量部
硬化触媒(N,N-ポリオキシエチレンステアリルアミン)	0.01重量部
(ジ-n-ブチルチジマレート)	0.4重量部
添加剤(オレイルアルコール)	1重量部
商品名: アンジェコール90N(新日本理化学(株))	
添加剤(トリス(トリデシル)ホスファイト)	2重量部
商品名: JP333E(城北化学工業(株))	
二酸化チタン	5重量部
無機微小中空体	x重量部
合計	400重量部

表2 (c) 無機微小中空体の種類及び添加量

(c) 無機微小中空体の種類	添加重量部 (重量部)	粒径 (μm)
----------------	----------------	------------

11

12

実施例1	シリカ系バルーン1	10	20~75
実施例2	シリカ系バルーン1	20	20~75
実施例3	シリカ系バルーン1	30	20~75
実施例4	シリカ系バルーン1	5	20~75
	シリカ系バルーン2	5	20~150
実施例5	シリカ系バルーン1	10	20~75
	シリカ系バルーン2	10	20~150
実施例6	シリカ系バルーン2	30	20~150
比較例2	プラスチックバルーン	2	60~80
比較例3	表面被覆プラスチックバルーン	5	100
比較例4	表面被覆プラスチックバルーン	10	100

シリカ系バルーン1 E-SPHERES SL75

*本フィライト(株)製

太平洋セメント(株)製

表面被覆プラスチックバルーン マツモトマイクロスフ

シリカ系バルーン2 E-SPHERES SL150

ェア100SCA 松本油脂製薬(株)製(ポリアクリ

太平洋セメント(株)製

ロニトリルを主成分とするプラスチックバルーンの表面

プラスチックバルーン エクспанセル091DE 日*

を炭酸カルシウムで被覆したもの)

表3

	光沢度	50%引張応力 (N/cm ²)	最大引張応力 (N/cm ²)	最大伸度 (%)
実施例1	18	17	50	650
実施例2	12	17	45	500
実施例3	8	18	42	400
実施例4	18	16	45	600
実施例5	12	18	45	420
実施例6	7	18	42	410
比較例1	35	17	48	550
比較例2	10	21	38	250
比較例3	19	15	40	440
比較例4	12	17	39	300

【0050】

30※ともに、所定量の無機微小中空体を添加することによ

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、1
分子中に2個以上のチオール基を有するポリマーと、1
分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物と※

り、物性変動が少なく硬化物表面の艶が減少する。この
ような硬化型組成物は、シーリング材、塗料および接着
剤等に好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

FI

テマコード(参考)

C09K 3/10

C09K 3/10

D

F ターム(参考) 4H017 AA24 AA26 AA27 AA39 AB03
AB14
4J002 CK051 DE146 DJ016 DM006
FA096 FD016
4J034 BA03 CA15 DA01 DA07 DB04
DB05 DB07 DD01 DF01 DG02
DG03 DG04 DG05 DG08 DG27
DN01 DR01 GA03 GA06 GA15
GA33 HA02 HA06 HA07 HC03
HC12 HC17 HC22 HC46 HC52
HC61 HC63 HC64 HC67 HC71
HC73 JA42 KA01 KA02 KB04
KC08 KC17 KC18 KD02 KD12
KD21 KE02 MA03 MA04 QA03
QB13 QC08 QD03 RA07 RA08
4J038 DG262 DK001 GA11 GA13
HA446 KA03 KA04 KA08
KA21 NA01 NA05 PB12
4J040 EF101 EF131 GA24 HA306
KA05 LA11